



(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 244 857  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87106595.9

(51) Int. Cl. 4: C08L 69/00 ,  
// (C08L69/00,51:00,51:06)

(22) Anmeldetag: 07.05.87

(30) Priorität: 09.05.86 DE 3615608

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.11.87 Patentblatt 87/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Wassmuth, Georg, Dr.  
Von-Sturmfeuer-Strasse 60  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Ruppich, Karl  
Koenigsbacher Strasse 134  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Seiler, Erhard, Dr.  
Erpolzheimer Strasse 1  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Thermoplastische Formmasse auf Basis von Polycarbonat, 2 Ppropfmischpolymerisaten unterschiedlicher Ppropfgrundlage (ASA + AES) und Vinylaromat/AN enthaltenden Copolymerisaten.

(57) Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Komponenten A, B und C,  
A 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,  
B 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,  
C 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, mindestens ein vinylaromatices Monomeres mit 8 bis 12 C-Atomen und Acrylnitril enthaltenden Copolymerisates.

Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus  
B, 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, eines ersten Ppropfmischpolymerisates, das aufgebaut ist aus

a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und

a.) einer Ppropfhülle aus  
a.) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8

bis 12 C-Atomen und  
a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und  
B<sub>2</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines zweiten Ppropfmischpolymerisates, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

EP 0 244 857 A1

**Thermoplastische Formmasse auf Basis von Polycarbonat, 2 Ppropfmischpolymerisaten unterschiedlicher Ppropfgrundlage (ASA + AES) und Vinylaromat/AN enthaltenden Copolymerisaten**

Die Erfindung betrifft eine Formmasse auf der Grundlage von Polycarbonaten, 2 Ppropfmischpolymerisaten unterschiedlicher Ppropfgrundlage (ASA + AES) und Vinylaromat/AN enthaltenden Copolymerisaten.

Zum Stand der Technik nennen wir:

- (1) DE-PS 11 70 141
- (2) DE-PS 18 10 993
- (3) DE-AS 20 37 419
- (4) DE-PS 22 59 564
- (5) DE-OS 29 40 804
- (6) DE-OS 32 10 284
- (7) DE-OS 32 45 292
- (8) DE-OS 34 14 118
- (9) EP-A 107 303
- (10) EP-A 131 188

Mischungen von Styrol- und Acrylnitril enthaltenden schlagzähnen Polymerisaten mit Polycarbonaten sind in (1) und (2) beschrieben. Diese bekannten Formmassen besitzen im allgemeinen zufriedenstellende Eigenschaften. Häufig wird aber eine höhere Zähigkeit, eine höhere Wärmeformbeständigkeit, vor allem aber eine verbesserte Witterungsbeständigkeit angestrebt. In (3), (4) und (6) werden deshalb zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Licht und Wärme Formmassen beschrieben, die aus Polycarbonaten und ASA-Polymerisaten aufgebaut sind. In (7) ist eine Abmischung aus Polycarbonaten und ASA beschrieben, wobei die Ppropfhülle des Mischpolymerisates 2-stufig aufgebaut ist. Eine weitere Verbesserung ergibt sich nach (8) durch einen dreistufigen Aufbau der Ppropfhülle des Mischpolymerisats, wobei in der ersten Stufe im wesentlichen Styrol, in der zweiten Stufe ein Gemisch aus Styrol mit Acrylnitril und in der dritten Stufe Methylmethacrylat auf einen vernetzten Kautschuk aufgepropft wird. In (5) wird einem ASA-Polymerat eine mit gepropften EPDM-Kautschuk modifizierte SAN-Hartkomponente zugesetzt. Ppropfkautschuke auf EPDM-Basis als Schlagzähkomponente für Blends sind in (9) und (10) beschrieben. Häufig genügt bei diesen Formmassen die Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit nicht den ständig steigenden Ansprüchen, insbesondere aber ist die Verarbeitbarkeit unbefriedigend und es werden zur Erzielung guter Zähigkeiten sehr hohe Verarbeitungstemperaturen benötigt. Ein weiterer Schwachpunkt der bekannten Formmassen ist die ungenügende Zähigkeit von Spritzgußteilen an der Angußstelle.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Formmassen auf Basis von Polymermischungen, enthaltend Polycarbonat und Acrylsäureesterppropfmischpolymerisate, zu entwickeln, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollte das Verarbeitungsverhalten im Spritzguß und die Kerbschlagzähigkeit (nach DIN 53 453) verbessert werden. Ferner sollten die Zähigkeit von Formkörpern am Anguß angehoben und ein gutes gleichmäßiges Aussehen auch eingefärbter Formteile erreicht werden (keine Bindenahmarkierungen).

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 beschriebene Formmasse gelöst.

Die Erfindung betrifft daher eine thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Komponenten A, B und C,

A 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,

B 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

C 10 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen mindestens ein vinylaromatisches Monomeres mit 8 bis 12 C-Atomen und Acrylnitril enthaltenden Copolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B, einem ersten Ppropfmischpolymerisat in einem Anteil von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, das aufgebaut ist aus

a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und

a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und

a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und

B<sub>2</sub> einem zweiten Ppropfmischpolymerisat in einem Anteil von 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Im folgenden werden der Aufbau der Formmasse aus den Komponenten A bis D und die Herstellung der Formmasse beschrieben.

Die Formmasse enthält (besteht vorzugsweise aus) jeweils bezogen auf A, B ( $B_1 + B_2$ ) + C, folgende Anteile der genannten Komponenten:

A: 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 45 bis 70 Gew.-%

B ( $B_1 + B_2$ ): 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%

C: 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

Bezogen auf 100 Gew.-Teile der Formmasse aus A, B ( $\Sigma B_1 + B_2$ ) und C, können noch zugegen sein

D 0,1 bis 25 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 18 Gew.-Teile, an üblichen Zusatzstoffen

#### Komponente A

Die Polycarbonate (Komponente A) sind an sich bekannt.

Unter Polycarbonaten A im Sinne der erfindungsgemäßen Formmasse sollen Polycarbonate auf der Basis von Homopolycarbonaten und Copolycarbonaten verstanden werden. Als Bisphenole kommen dabei beispielsweise in Frage: Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)alkane, Bis-(hydroxyphenyl)ether. Es können aber auch alle anderen, für die Herstellung von Polycarbonaten geeigneten Bisphenole eingesetzt werden, wie sie u.a. in der Monographie H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964, in der US-PS 2 999 835 und in der DE-OS 22 48 817 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polycarbonate auf der Basis von Bisphenol A, nämlich 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan. Die Synthese der Polycarbonate wird beispielsweise in der US-PS 2 999 835 und der GB-PS 772 627 beschrieben. Die Komponente A weist relative Viskositäten  $spec/c$  im Bereich von 1,1 bis 1,5 (ml/g) auf, entsprechend mittleren Molgewichten  $M_w$  im Bereich von 25.000 bis 200.000.

#### Komponente B

Die Komponente B ( $\Sigma B_1 + B_2$ ) ist aufgebaut aus einem ersten Ppropfmischpolymerisat  $B_1$  und einem zweiten durch Emulsionspolymerisation hergestellten Ppropfmischpolymerisat  $B_2$  (Summe  $B_1 + B_2 = B$ ).

Erfindungswesentlich ist, daß die beiden Komponenten  $B_1$  und  $B_2$  im Gewichtsverhältnis von 70:30 bis 30:70 nebeneinander vorliegen. Bei stärker abweichendem Gewichtsverhältnis ergeben sich Formmassen, die solchen mit nur einer Ppropf-

komponente B entsprechen und die eingangs geschilderten nachteiligen Eigenschaften wie geringe Kerbschlagzähigkeit und/oder schlechtes Aussehen von spritzgegossenen Formkörpern, aufweisen. Weitere Einzelheiten sind aus den Beispielen und den Vergleichsversuchen zu ersehen.

Der Aufbau und die Herstellung der Ppropfmischpolymerisate  $B_1$  und  $B_2$  sind an sich bekannt (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925; US-PS 3 642 950; 4 166 081; 4 202 948).

Die Ppropfmischpolymerisate unterscheiden sich durch die unterschiedliche Art der Elastomeren (Ppropfgrundlage). Als solche wird im Ppropfmischpolymerisat  $B_1$  (mindestens) ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat oder Terpolymerisat mit einer nur geringen Anzahl von Doppelbindungen (EPDM), im Ppropfmischpolymerisat  $B_2$ , ein sogenannter Acrylsäurealkylester-Kautschuk eingesetzt, der vernetzt ist.

20

#### Aufbau des ersten Ppropfmischpolymerisates $B_1$

Das Ppropfmischpolymerisat  $B_1$  wird gebildet aus

25 a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) als Ppropfgrundlage, das 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf  $B_1$ , ausmacht und ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat darstellt und

30 a.) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere, die aufgebaut ist aus a<sub>2</sub>) 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf a<sub>2</sub>), mindestens eines monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und

35 a<sub>2</sub>) 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf a<sub>2</sub>), mindestens eines damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als Kautschuke a.) für das Ppropfmischpolymerisat  $B_1$  kommen solche in Betracht, die eine Glastemperatur im Bereich von -60 bis -40°C aufweisen. Die Kautschuke sollen nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, z.B. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome, insbesondere 50

45 3 bis 10 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome enthalten. Beispiele für solche Kautschuke sind aus Ethylen-Propylen bestehende Copolymerisate, sowie Ethylen-Propylen-Terpolymerisate. Letztere werden durch Polymerisation von 70 bis 30 Gew.-% Ethylen, 30 bis 70 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% einer nichtkonjugierten diolefinischen Komponente hergestellt. Als Terkomponente werden in der Regel Diolefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie 5-Ethylidennorbonen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicycloheptadien und 1,4-Hexadien angewendet. Ferner sind geeignet Polyalkyle-

50

55

namere wie Polypentenamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder Gemische dieser Stoffe. Ferner kommen auch teilhydrierte Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70 % der Restdoppelbindungen hydriert sind. Von den vorstehend genannten Kautschuken werden insbesondere die Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die Ethylen-Propylen-Terpolymerisate (EPDM-Kautschuke) angewendet. In der Regel haben EPDM-Kautschuke eine Moneyviskosität  $ML_{1+4}$  (100°C) von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich.

Die Ppropfhülle  $a_1$ , die 20 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf  $B_1$ , ausmacht, ist aufgebaut aus mindestens einem vinylaromatischen Monomeren  $a_{11}$  mit 8 - 12 C-Atomen und mindestens einem weiteren damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren  $a_{12}$ . Bevorzugt werden Styrol als vinylaromatisches Monomer  $a_{11}$  sowie Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat als Comonomere  $a_{12}$  eingesetzt.

Die Herstellung des Ppropfmischpolymerisats  $B_1$  kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Vorzugsweise wird eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren (Kautschuks) in dem Monomerengemisch und (gegebenenfalls) indifferenten Lösungsmitteln hergestellt und durch Radikalstarter, wie Azoverbindungen oder Peroxide bei höheren Temperaturen die Ppropfreakton durchgeführt. Beispielhaft seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-OS 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich, wie in der DE-OS 25 16 32 beschrieben, die Polymerisation in Masse zu initiieren und nach einiger Zeit durch Zugabe von Suspensionsstabilisatoren und Wasser in Suspension zu überführen und dort zu Ende zu bringen oder wie in US-PS 4 202 948 beschrieben gänzlich in Suspenison zu arbeiten. Wird die Reaktion in einem Überschuß an Ppropfmonomeren durchgeführt, wie es bei der Herstellung der sogenannten AES-Polymerisate häufig geschieht, so wird neben der Ppropfung gleichzeitig eine beträchtliche Menge ungepropftes Harz aus den Ppropfmonomeren  $a_{11}$  und  $a_{12}$  gebildet. Dieses Harz ist dann nicht als Teil des Ppropfmischpolymerisats  $B_1$  zu sehen, sondern muß der separat hergestellten Hartkomponente C zugeschlagen werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform (vgl. Experimenteller Teil) der Herstellung des Ppropfmischpolymerisats besteht darin, nur eine geringe Menge Ppropfmonomere zur Kautschuklösung (-suspension) zuzugeben, so daß nur ein sehr geringer Teil derselben nicht aufgepropft wird. In diesem Fall wird das gesamte erhaltene Ppropfmischpolymerisat als Komponente B<sub>1</sub> betrachtet. Dies gilt auch für die Beispiele und Vergleichsversuche der vorliegenden Erfindung.

#### Aufbau von $B_2$

Das Ppropfmischpolymerisat  $B_2$  stellt einen durch Emulsionspolymerisation erhaltenen sogenannten ASA-Ppropfkautschuk dar. Die Herstellung derselben ist an sich bekannt und z.B. in der DE-PS 12 60 135 beschrieben. Vorzugsweise wird  $B_2$  gebildet aus

- 5 b<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk), das 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf  $B_1$ , ausmacht und aus einer Monomermisschung aus
- 10 b<sub>11</sub>) 70 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), mindestens eines Alkylacrylats mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
- 15 b<sub>12</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), mindestens eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 20 b<sub>13</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), eines copolymerisierbaren polyfunktionellen, vernetzten Monomeren polymerisiert wird und
- 25 b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere, die 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf  $B_1$ , ausmacht und aufgebaut ist aus
- 30 b<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf b<sub>2</sub>), mindestens eines monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit bis zu 12 C-Atomen und
- b<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als Monomere für die Herstellung des Elastomeren b<sub>1</sub>) kommen in Betracht:

- b<sub>11</sub>) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise werden n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat angewendet, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat.
- b<sub>12</sub>) Gegebenenfalls kann das elastomere Polymerisat b<sub>1</sub>) auch noch bis zu 30, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf b<sub>1</sub>), eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren b<sub>12</sub>), wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und/oder Vinylmethylether enthalten.
- b<sub>13</sub>) Um vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate zu erhalten, wird die Polymerisation der Acrylsäureester in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Ppropfgrundlage eingesetzten gesamten Monomeren, eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi-oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren b<sub>13</sub>) durchgeführt. Als solche bi-oder polyfunktionellen Vernetzungs-Monomeren b<sub>13</sub>) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls

auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanat oder Triallylisocyanat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-PS 12 60 135).

Der Aufbau der Ppropfhülle der Ppropfmischoleopolymerisate B, und B<sub>2</sub> kann ein-oder zweistufig erfolgen, wobei vorzugsweise das Produkt B, zweistufig aufgebaut ist.

Im Falle des einstufigen Aufbaues der Ppropfhülle a<sub>2</sub> wird ein Gemisch der Monomeren a<sub>21</sub>) und a<sub>22</sub>) in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren a<sub>1</sub>) in an sich bekannter Weise polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Ppropfhülle a<sub>2</sub>) werden in der Verfahrensstufe I 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf a<sub>2</sub>), ausschließlich monoethylenisch ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 12 C-Atomen (a<sub>21</sub>) verwendet und in Gegenwart des Elastomeren a<sub>2</sub>) in an sich bekannter Weise polymerisiert.

In der Verfahrensstufe II werden 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf a<sub>2</sub>), einer Mischung aus den genannten monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen a<sub>21</sub>) und monoethylenisch ungesättigten Monomeren a<sub>22</sub>) im Gewichtsverhältnis a<sub>21</sub>)/a<sub>22</sub>) von 90:10 bis 60:40, insbesondere von 80:20 bis 70:30 angewendet und in Gegenwart des Verfahrensproduktes der I. Stufe polymerisiert.

Als monoethylenisch ungesättigte vinylaromatische Monomere a<sub>21</sub>) mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen kommen z.B. in Betracht Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und kernalkylierte Styrole, wie p-Methylstyrol und tert.-Butylstyrol oder deren Mischung. Besonders bevorzugt werden Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und p-Methylstyrol eingesetzt.

Als monoethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere a<sub>22</sub>) sind Acrylnitril, (Meth)-Acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid und/oder Vinylmethylether und deren Mischungen zu nennen. Besonders bevorzugt werden Acrylnitril, Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Gemische aus diesen angewendet. Als besonders bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril und Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat eingesetzt.

Insbesondere werden beim ein-oder zweistufigen Aufbau der Ppropfhülle a<sub>2</sub> im Ppropfmischoleopolymerisat B, nur Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 60:40 bis 90:10, vorzugsweise von 70:30 bis 85:15 angewendet.

Die bei der Herstellung der Ppropfmischoleopolymerisate B, und B<sub>2</sub> bei bevorzugter Ausführung entstehenden geringen Mengen an nicht gepropften Anteilen an (Co)polymerisaten aus den Ppropfmonomeren werden im Sinne der vorliegenden Erfindung den Komponenten B, und B<sub>2</sub> zugerechnet.

15 Komponente C

Zusätzlich zu der Komponente A und den beiden Ppropfmischoleopolymerisaten B, und B<sub>2</sub> enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen als weitere Komponente C eine Hartkomponente (Harz) aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril. Der Acrylnitril-Gehalt in diesen Copolymerisaten der Hartkomponente C soll 18 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 36 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat betragen. Zu dieser Hartkomponente C zählen nicht die bei der Ppropfmischoleopolymerisation zur Herstellung der Komponente B entstehenden freien, nicht gepropften Styrol und Acrylnitril enthaltenden Copolymerisate.

Bei dieser Hartkomponente C kann es sich um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein Styrol/Methylmethacrylat-Copolymerisat, ein Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-, ein Styrol/Acrylnitril/Methylmethacrylat-, ein Styrol/Acrylnitril/Maleinsäureanhydrid oder ein Styrol/Acrylnitril/Acrysäure-Terpolymerisat, bzw. ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch in Mischung miteinander eingesetzt werden, so daß es sich bei der Hartkomponente C der erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise um eine Mischung aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Hartkomponenten C der erfindungsgemäßen Massen aus einer Mischung von einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, soll der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate zunächst nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, voneinander abweichen.

Die Hartkomponente C der erfindungsgemäßen Formmassen besteht jedoch vorzugsweise aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat.

Die Hartkomponente C kann nach den herkömmlichen Methoden erhalten werden. So kann die Copolymerisation des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Hartkomponente C hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, insbesondere 50 bis 80.

#### Komponente D

Die erfindungsgemäße Formmasse kann als Komponente D Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Ppropforschpolymerisate auf Basis von ASA und AES oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien, auch Flammenschutzmittel und insbesondere die Schmiermittel, die für die Weiterverarbeitung der Formmasse, z.B. bei der Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen erforderlich sind. Von den Schmiermitteln sind insbesondere diejenigen auf Basis von Ethylen- und Propylenoxid aufgebauten Pluriole  $\circledast$  zu nennen, die bevorzugt angewendet werden, um die Verarbeitungseigenschaften der Formmassen auf einem hohen Niveau zu halten.

Als Flammenschutzmittel können insbesondere die in der deutschen Patentanmeldung P 34 36 815.9 genannten Mittel verwendet werden, wobei insbesondere der Poly(tetrabrombisphenol-A-Glycidyl)ether mit einem Molgewicht von 40.000 bevorzugt wird (Produkt F 2400  $\circledast$  von Makhteshim).

#### Herstellung der Formmasse

Das Mischen der Komponenten A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C und gegebenenfalls D kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen der Komponenten A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte der Ppropforschpolymerisation (Komponente B<sub>2</sub>) können aber auch teilweise entwässert oder direkt als Dispersion mit der Komponente C und dann mit dem Polycarbonat A, und der Komponente D, vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung des Ppropforschpolymerisates erfolgt.

Die Herstellung der Formmasse erfolgt z.B. dadurch, daß eine Schmelze der harten Polymerisate, Komponente A und Komponente C mit den Ppropforschpolymerisaten B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> bei Temperaturen über 200°C intensiv vermischt wird. Sie erfolgt, um eine besonders homogene Verteilung der Weichphase in der Hartmatrix zu erzielen, bevorzugt dadurch, daß man in die Schmelze der Polycarbonate (Komponente A), z.B. in einem Extruder mit Vakuumentgasung die gefällten Ppropforschpolymerisate B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>, die einen Restwasser- bzw. Restlösungsmittelgehalt von 10 bis 40 Gew.-% aufweisen, bei Temperaturen über 180°C einbringt und intensiv vermischt.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern: besonders bevorzugt werden aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen Formteile durch Spritzgießen für den Automobilbau hergestellt.

Die in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Parameter können wie folgt bestimmt werden:

1. Die Kerbschlagzähigkeit,  $a_k$ , in [kJ/m<sup>2</sup>], der Proben wurde nach DIN 53 453 an bei 260°C gespritzten Normkleinstäben bei 23°C gemessen.
2. Die Bruchenergie,  $W_{50}$ , (Nm), wurde bei -40°C gemäß DIN 53 443 an ebenfalls bei 260°C gespritzten Normkleinstäben gemessen.
3. a) die Viskositätszahl (VZ) des eingesetzten Polycarbonats wurde in einer 0,5-%igen Lösung in Methylchlorid bei 23°C gemessen;
- b) die der SAN-Copolymerisate in 0,5-%iger Lösung in Dimethylformamid bei 23°C.
4. Die Durchstoßarbeit am Anguß DSA<sub>Anguß</sub> - (Nm) wurde nach DIN 53 453 an 2 mm dicken 60 x 60 mm quadratischen Platten, die aus einem größeren bei 280°C gespritzten Plattenstück um die Angußstelle ausgesägt worden waren, bestimmt. Die Prüfung erfolgte bei Raumtemperatur, der Schlag auf die Angußseite.
5. Der Farbeindruck wurde visuell an mit 1 % Ruß (Black Pearl) schwarz eingefärbten bei 280°C gespritzten Testkästchen ermittelt. Beurteilt wurde die Gleichmäßigkeit des Farbeindrucks. Dabei bedeuten:
  - 2 = gleichmäßige Einfärbung, keine Fließlinien, kräftiger Farbeindruck
  - 3 = gleichmäßige Einfärbung, aber etwas - schwächerer Farbeindruck (heller)
  - 4 = sehr schwacher Farbeindruck (nur Pastellton)
  - 5 = ungleichmäßiger Farbeindruck durch Fließmarkierungen.

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Formmassen und Massen für Vergleichsversuche wurden die nachfolgend beschriebenen Produkte verwendet.

#### Komponente A

Als Komponente A wurden handelsübliche Polycarbonate auf Basis von Bisphenol A, Lexan® oder Makrolon®, mit einer relativen Viskosität (gemessen in 0,5-%iger Lösung in Methylchlorid) von 1,30 ml/g (A-1) bzw. an 1,33 ml/g (A-2) eingesetzt.

#### Komponente B

Als Komponente B wurden die im folgenden beschriebenen Ppropfmischpolymerisate eingesetzt.

#### (a) Herstellung des Ppropfmischpolymerisates B<sub>1</sub>

In den Beispielen und Vergleichsversuchen wurde ein EPDM-Kautschuk mit einem Propylengehalt von ca. 50 Gew.-%, einem Ethylengehalt von 43 Gew.-% und einem 5-Ethylidennorbornengehalt von 7 Gew.-% verwendet. Der Kautschuk besaß eine Mooney-Plastizität (ML 1 + 4, 100°C) von 75.

#### Komponente (B,-1)

Eine Lösung von 30 Teilen EPDM-Kautschuk in 22 Teilen Styrol, 8 Teilen Acrylnitril und 50 Teilen Ethylbenzol sowie 0,3 Teilen Di-tert-butyl-peroxid wird in 12 Stunden bei Temperaturen von 105 bis 135°C in mehreren Reaktionszonen bis zu vollständigem Umsatz polymerisiert und anschließend über ein Entgasungsaggregat bei 220 bis 240°C im Vakuum vom eingesetzten Lösungsmittel befreit. Der anfallende Ppropfkautschuk wird mit 60 Teilen eines Copolymerisates C (C-1 bzw. C-2) auf einem Extruder abgemischt und granuliert.

#### Komponente (B,-2)

30 Teile EPDM-Kautschuk werden in 280 Teilen Toluol gelöst. Eine Monomermischung aus 27,5 Teilen Styrol und 9 Teilen Acrylnitril wird gemeinsam mit 0,18 Teilen tert-Butylperbenzoat und 0,18 Teilen Dicumylperoxid zugegeben und 4 Stunden bei 110°C sowie 10 Stunden bei 130°C polymerisiert. Der Ppropfkautschuk wird in Methanol ausfällt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 90 %.

#### (b) Herstellung des Ppropfmischpolymerisats B<sub>2</sub>

5 (a.) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenylodecenylacrylat (DCPA) werden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>-bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfinsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Röhren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenylodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltne Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%.

10 (a<sub>2</sub>) 150 Teile des nach (a.) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Röhren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Ppropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropfmischpolymerisats betrug 35 %, der Teilchengröße 91 nm.

#### Komponente C

35 40 Ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 % und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

#### C-1

45 50 Es wurde ein auf gleiche Art wie C-1 hergestelltes S/AN-Copolymerisat mit 25 Gew.-% AN-Gehalt und einer Viskositätszahl von 85 ml/g eingesetzt.

#### C-2

55 55 Es wurde ein analog hergestelltes Copolymerisat aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril mit 30 % AN und einer Viskositätszahl von 55 ml/g eingesetzt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

5

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsversuche A bis D

Die in der Tabelle angegebenen Gewichtsteile der Komponente A, B ( $B_1 + B_2$ ) und C wurden in trockener Form mit zusätzlich jeweils 0,5 Teilen ®Pluriol PE 3100, einem linearen aus Ethylenoxid (10 Gew.-%) und Propylenoxid (90 Gew.-%) aufgebauten Dreiblock-Copolymerisat XYX mit einer molaren Masse des Y-Blocks von 950 auf einem Fluidmischer gemischt und bei 250°C auf einem Doppelschneckenextruder, z.B. ZSK-Typ von Werner & Pfleiderer, extrudiert. Aus dem getrockneten Granulat der Proben wurden die Formmassen für die Eigenschaftsprüfungen durch Spritzgießen hergestellt. Die Einfärbung mit Ruß erfolgte durch Sekundärkonfektionierung mit 5 Teilen eines 20-%igen Rußbatchs in PSAN.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8

Tabelle

| Beispiele                       | Mischung |     |      |      |    |     | ak<br>(RT) | W <sub>50</sub><br>(-40°C) | DSA-Anguß | Farb-<br>eindruck |
|---------------------------------|----------|-----|------|------|----|-----|------------|----------------------------|-----------|-------------------|
|                                 | A-1      | A-2 | B1-1 | B1-2 | B2 | C-1 |            |                            |           |                   |
| <b>Vergleichs-<br/>versuche</b> |          |     |      |      |    |     |            |                            |           |                   |
| A                               | 60       | -   | 20*  | -    | -  | 20* | -          | -                          | 28        | 20                |
| B                               | 60       | -   | -    | 20   | -  | -   | 20         | -                          | 35        | 28                |
| C                               | -        | 60  | -    | -    | 20 | 20  | -          | -                          | 65        | 55                |
| D                               | -        | 60  | -    | 20   | -  | -   | -          | 20                         | 33        | 30                |
| <b>Beispiel 1</b>               |          |     |      |      |    |     |            |                            |           |                   |
| 2                               | 60       | -   | 10*  | -    | 10 | 10* | -          | 10                         | 58        | 61                |
| 3                               | -        | 60  | 10*  | -    | 10 | 10  | -          | 20                         | 63        | 68                |
| 4                               | 45       | -   | 15*  | -    | 15 | 15* | -          | 20*                        | -         | 59                |
| 5                               | -        | 70  | -    | 5    | 10 | -   | 15         | -                          | 10        | 47                |
|                                 |          |     |      |      |    |     |            |                            | 55        | 68                |
|                                 |          |     |      |      |    |     |            |                            | 68        | 19                |

\* als Coextrudat eingesetzt

## Ansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Komponenten A, B und C, A 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, B 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

C 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, mindestens ein vinylaromatisches Monomeres mit 8 bis 12 C-Atomen und Acrylnitril enthaltenden Copolymerisates dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B, 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, eines ersten Ppropfmischpolymerisates, das aufgebaut ist aus

a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und

a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und

B<sub>2</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines zweiten Ppropfmischpolymerisates, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

2. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, bestehend aus den Komponenten A, B (B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>) und C.

3. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B hergestellt wird durch an sich bekanntes Mischen des Ppropfmischpolymerisats B<sub>1</sub> mit B<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Anwesenheit der Komponente A und/oder C.

4. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Ppropfmischpolymerisat B<sub>1</sub> gebildet wird aus

a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) als Ppropfgrundlage, das 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B<sub>1</sub>, ausmacht und ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat darstellt, mit

a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere, die 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf B<sub>1</sub>, ausmacht und aufgebaut ist aus

5 a<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf a<sub>2</sub>), mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit bis zu 12 C-Atomen und

10 a<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

5. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Ppropfmischpolymerisat, B<sub>2</sub>, gebildet wird aus

75 b.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk), das 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B<sub>2</sub>), ausmacht und hergestellt wird durch Polymerisation einer Monomeremischung aus

20 b<sub>11</sub>) 70 bis 99,9 Gew.-% bezogen auf b<sub>1</sub>), mindestens eines Alkylacrylats mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest

b<sub>12</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), mindestens eines weiteren copolymerisierbaren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

25 b<sub>13</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), eines copolymerisierbaren polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere, die 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf B<sub>2</sub>), ausmacht und hergestellt ist durch Polymerisation der Monomeremischung b<sub>21</sub>) und b<sub>22</sub>) in Gegenwart des Elastomeren b<sub>1</sub>) und aufgebaut ist aus

30 b<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf b<sub>2</sub>), mindestens eines monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit bis zu 12 C-Atomen und

35 b<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

40 6. Thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Komponente A, B und C, A 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,

B 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

45 C 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, aus mindestens einem vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen und Acrylnitril bestehenden Copolymerisates

50 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B, 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, eines ersten Ppropfmischpolymerisates, das aufgebaut ist aus

55 a.) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und  
 a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und

B<sub>2</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines zweiten Ppropfmischpolymerisates, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

7. Thermoplastische Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Komponenten A, B und C.

A 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,

B 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

C 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, bezogen auf C, aus 82 bis 60 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen und 18-40 Gew.-% Acrylnitril bestehenden Copolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B<sub>1</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines ersten Ppropfmischpolymerisates, das aufgebaut ist aus

a<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und

a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und

a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren, und

B<sub>2</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines zweiten Ppropfmischpolymerisates, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

8. Thermoplastische Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Komponenten A, B und C.

A 45 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,

5 B 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

C 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, bezogen auf C, aus 82 bis 60 Gew.-% Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und 18 bis 40 Gew.-% Acrylnitril bestehenden Copolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B<sub>1</sub> 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, eines ersten Ppropfmischpolymerisates, das aufgebaut ist aus

a<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis eines mindestens Ethylen und Propylen enthaltenden Copolymerisats als Ppropfgrundlage und

a<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen und

a<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und

B<sub>2</sub> 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B, eines zweiten Ppropfmischpolymerisates, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

b<sub>1</sub>) mindestens einem Elastomeren (Kautschuk) auf Acrylsäurealkylesterbasis mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und

b<sub>2</sub>) einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 C-Atomen und

b<sub>22</sub>) mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

9. Thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Formmasse aus A, B und C

A 45 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats,

B 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ppropfmischpolymerisates,

C 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen, bezogen auf C, aus 82 bis 60 Gew.-% Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und 18 bis 40 Gew.-% Acrylnitril bestehenden Copolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

B<sub>1</sub> einem ersten Ppropfmischpolymerisat in einem Anteil von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf B, das aufgebaut ist aus

a<sub>1</sub>) 40 - 80 Gew.-%, bezogen auf B, eines durch Polymerisation von 30 bis 70 Gew.-% Ethylen, 70 - 30 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% eines

nichtkonjugierten Diens hergestellten Terpolymerisates (EPDM) als Ppropfgrundlage und

a<sub>2</sub>) 20-60 Gew.-%, bezogen auf B<sub>1</sub>, einer

Ppropfhülle aus

a<sub>21</sub>) 60 - 85 Gew.-% Styrol und

5

a<sub>22</sub>) 15-40 Gew.-% Acrylnitril

und

B<sub>2</sub> einem zweiten Ppropfmischpolymerisat in einem Anteil von 70 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B<sub>1</sub>, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und aufgebaut ist aus

10

b<sub>1</sub>) 40 - 80 Gew.-%, bezogen auf B<sub>2</sub> einem Elastomeren (Kautschuk) auf Basis von mit 0,1 - 5 Gew.-%, bezogen auf b<sub>1</sub>), Tricyclodecenyiacrylat vernetzten Poly-n-butylacrylates und

15

b<sub>2</sub>) 20 - 60 Gew.-%, bezogen auf B<sub>2</sub>, einer Ppropfhülle auf dieses Elastomere aus

b<sub>21</sub>) 60 - 85 Gew.-% Styrol und

b<sub>22</sub>) 15 - 40 Gew.-% Acrylnitril

10 Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Ppropfmischpolymerisat B<sub>1</sub> eine Ppropfhülle enthält, die durch Polymerisation eines Gemisches der Monomeren a<sub>21</sub>) und a<sub>22</sub>) in Gegenwart der Elastomeren a<sub>1</sub> erhalten wird (einstufige Hülle).

20

11. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Ppropfmischpolymerisat B<sub>1</sub> eine Ppropfhülle a<sub>2</sub> enthält, die durch sukzessive Polymerisation in 2 Verfahrensschritten hergestellt wird, wobei in der ersten Verfahrensstufe

25

I 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf a<sub>21</sub>), ausschließlich des monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit 8 bis 12 C-Atomen a<sub>21</sub>), in Gegenwart des Elastomeren b<sub>1</sub>, und in einer zweiten Verfahrensstufe

30

II 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf a<sub>22</sub>), eines Gemisches aus dem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, a<sub>22</sub>, und mindestens einem damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren a<sub>22</sub>) im Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 60:40 in Gegenwart des Reaktionsproduktes der ersten Verfahrensstufe umgesetzt wird.

35

12. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B (B<sub>1</sub>, + B<sub>2</sub>) + C zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-Teile einer Komponente D aufweist.

40

13. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.

45

14. Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.

50

55

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                       | EP 87106595.9   |                       |   |                       |
|---|---|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betreff Anspruch      | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)                                       |                       |   |                       |
| A   | <p><u>EP - A2 - 0 135 801</u> (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT)</p> <p>* Ansprüche 1,4; Seite 4, Zeilen 17-34; Seite 5, Zeilen 16-21; Seite 6, Zeilen 19-23; Seite 9, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 3 *</p> <p>---</p> <p><u>EP - A2 - 0 096 301</u> (BAYER AG)</p> <p>* Anspruch 1; Beispiele 3,9 *</p> <p>---</p> <p><u>US - A - 4 560 725</u> (VAN BOKHOVEN et al.)</p> <p>* Anspruch 1; Beispiele *</p> <p>-----</p> | 1                     | <p>C 08 L 69/00</p> <p>//(C 08 L 69/00,<br/>C 08 L 51:00,<br/>C 08 L 51:06)</p> |                       |   |                       |
|   |   |                       | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl 4)   |                       |   |                       |
|   |   |                       | <p>C 08 L 69/00</p> <p>C 08 L 51/00</p>   |                       |   |                       |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenart<br/>WIEN</td> <td>Abschlußdatum der Recherche<br/>21-08-1987</td> <td>Prüfer<br/>KALTENECKER</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/> Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/> A : technologischer Hintergrund<br/> O : nichtschriftliche Offenbarung<br/> P : Zwischenliteratur<br/> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist<br/> D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/> L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |   |                       |   | Recherchenart<br>WIEN | Abschlußdatum der Recherche<br>21-08-1987 | Prüfer<br>KALTENECKER |
| Recherchenart<br>WIEN   | Abschlußdatum der Recherche<br>21-08-1987   | Prüfer<br>KALTENECKER |   |                       |   |                       |

PUB-NO: EP000244857A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 244857 A1  
TITLE: Thermoplastic moulding composition based on polycarbonate, two graft copolymers with different graft bases (ASA + AES) and copolymers containing vinyl aromatics and AN.  
PUBN-DATE: November 11, 1987

INVENTOR-INFO:

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| WASSMUTH, GEORG DR | N/A     |
| RUPPMICH, KARL     | N/A     |
| SEILER, ERHARD DR  | N/A     |

ASSIGNEE-INFO:

| NAME   | COUNTRY |
|--------|---------|
| BASFAG | DE      |

APPL-NO: EP87106595

APPL-DATE: May 7, 1987

PRIORITY-DATA: DE03615608A (May 9, 1986)

INT-CL (IPC): C08L069/00

EUR-CL (EPC): C08L051/04, C08L069/00

ABSTRACT:

The thermoplastic moulding composition contains, based on components A, B and C, A from 10 to 90 % by weight of at least one polycarbonate, B from 10 to 50 % by weight of at least one graft copolymer, C from 10 to 50 % by weight of at least one thermoplastic copolymer containing at least one vinylaromatic monomer having 8 to 12 carbon atoms and acrylonitrile, and is characterised in that component B comprises B1 from 30 to 70 % by

weight, based on B, of a first graft copolymer built up from a1) at least one elastomer (rubber) based on a copolymer, as the graft base, containing at least ethylene and propylene, and a2) a graft shell comprising a21) at least one monoethylenically unsaturated aromatic hydrocarbon having 8 to 12 carbon atoms and a22) at least one ethylenically unsaturated monomer which is copolymerisable therewith, and B2) 70 to 30 % by weight, based on B, of a second graft copolymer which has been prepared by emulsion polymerisation and is built up from b1) at least one alkyl acrylate-based elastomer (rubber) having 4 to 12 carbon atoms in the alkyl radical, and b2) a graft shell on this elastomer, comprising b21) at least one monoethylenically unsaturated aromatic hydrocarbon having 8 to 12 carbon atoms and b22) at least one ethylenically unsaturated monomer which is copolymerisable therewith.